

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000016965 A**

(43) Date of publication of application: **18 . 01 . 00**

(51) Int. Cl

**C07C 69/22**  
**B01J 31/12**  
**C07C 67/03**  
**C08G 63/08**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **10182286**

(71) Applicant: **MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**

(22) Date of filing: **29 . 06 . 98**

(72) Inventor: **HONMA AKIHIRO**  
**KUROKAWA MASAHIRO**

(54) **PRODUCTION OF HYDROXYALKYLACRYLIC ESTER OR METHACRYLIC ACID ESTER MODIFIED WITH CAPROLACTONE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a hydroxyacrylic ester or methacrylic acid ester modified with caprolactone free from a residual catalyst under mild temperature conditions at a sufficient reaction velocity.

**SOLUTION:** This method for producing a hydroxyalkylacrylic ester or methacrylic acid ester

modified with caprolactone comprises a process 1 for subjecting lactone and a hydroxyalkylacrylic ester or a hydroxyalkylmethacrylic acid ester to an addition reaction in the presence of an organometallic compound catalyst, a polymerization inhibitor and an antioxidant at 70-120°C and a process 2 for removing the residual organometallic compound catalyst from the reaction product solution obtained by the process 1 by using a composition composed of an inorganic compound.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-16965  
(P2000-16965A)

(43)公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

|                           |       |              |             |
|---------------------------|-------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テーマコード(参考)  |
| C 07 C 69/22              |       | C 07 C 69/22 | 4 H 0 0 6   |
| B 01 J 31/12              |       | B 01 J 31/12 | X 4 H 0 3 9 |
| C 07 C 67/03              |       | C 07 C 67/03 | 4 J 0 2 9   |
| C 08 G 63/08              |       | C 08 G 63/08 |             |
| // C 07 B 61/00           | 3 0 0 | C 07 B 61/00 | 3 0 0       |

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-182286

(22)出願日 平成10年6月29日 (1998.6.29)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 本間 昭弘

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 黒川 正弘

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリリル酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 残留する触媒のないカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル酸エステル又はメタクリリル酸エステルを温和な温度条件でしかも充分な反応速度で製造する。

【解決手段】 ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルと、有機金属化合物触媒、重合防止剤および抗酸化剤の存在下、70°C~120°Cで付加反応させる工程

1、及び工程1で得られた反応生成液から残留する該有機金属化合物触媒を、無機化合物からなる組成物を用いて除去する工程2よりなるカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリリル酸エステルの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルとを、有機金属化合物触媒、重合防止剤および抗酸化剤の存在下、70°C～120°Cで付加反応させラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを生成する工程1、及び工程1で得られた反応生成液から残留する該有機金属化合物触媒を、無機化合物からなる組成物を用いて除去する工程2よりなることを特徴とするカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項2】 工程1の付加反応を80°C～110°Cで行う請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 有機金属化合物触媒がモノブチルスズオキシドヒドロキシドであり、反応混合物中濃度が10～100mg/Kgである請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 ラクトンがε-カプロラクトンであり、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルが2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル又は2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 工程2で用いる無機化合物からなる組成物が二酸化珪素、酸化アルミニウム及び/又は酸化マグネシウムを主成分とする組成物である請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 得られるカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル中のジエステルが1.5wt%以下で、色数がAPHA 50以下である請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ラクトンで変性されたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法に関する。ラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルはその平均分子量や官能基等の違いにより産業上の多くの分野で広く用いられている。例えば、ラジカル重合性二重結合を有するラクトン重合体は自動車、家電製品、金属、建材等の分野でアクリル系コーティング材料として利用されている。その理由は、他のアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂と比較して耐候性、機械物性、耐化学薬品性、耐汚染性等においてすぐれた特徴を持つからである。

## 【0002】

【従来の技術】 カプロラクトンとヒドロキシエチルアクリル酸エステル又はヒドロキシエチルメタクリル酸エステルとの反応生成物は文献中に記載されている。例えば、米国特許第3,655,631公報明細書には、ε-カプロラクトンとヒドロキシエチルアクリル酸エステルとを

ルとを触媒として0.1重量%のp-トルエンスルホン酸の存在下で重合させることが記載されている。またヒドロキシエチルメタクリル酸エステルとε-カプロラクトンとを反応させることも記載されている。しかしこの特許で製造される反応生成物は、比較的大量の残留酸触媒を有する(約1,000ppm)。反応生成物中にこのような強酸触媒が存在することは、反応生成物の劣化を招いたり、該反応生成物を用いて調製した被覆用樹脂組成物の保存性(貯蔵寿命)およびポットライフを縮めることになる。さらに、このような強い残留酸を含む反応生成物を使用すると、被覆用途によっては高度に着色された副生成物を生じる恐れがある。

【0003】 特公平05-16451号公報には、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法において、過塩素酸を触媒として用いることが教示されている。しかしながら、過塩素酸はきわめて反応性が高く、有機化合物と一緒にになって爆発性の混合物を形成しがちである。さらに、反応器や配管を腐食させるという危険性をもっており、取り扱い上制限がある。また、生成物中に過塩素酸が残存していると貯蔵中にそれが着色する危険性を有している。特表平9-507255公報には、触媒としてリン酸を使用し、重合防止剤の存在下反応させるマクロモノマーの製造例が記載されており、触媒使用量は400～600mg/kgが好ましいとされている。しかしながら、残留する酸触媒の除去については一切述べられていない。

【0004】 米国特許第4,188,472号公報にはε-カプロラクトンにヒドロキシエチルアクリル酸エステルを加えて反応させている。大量の触媒、例えば、テトラブロピルチタネート(2,000ppm以上)またはオクチル酸第一スズとジブチルスズジラウリレートの混合物(1,500ppm以上)が反応混合物に加えられている。大量の触媒を使用すると、重合又は共重合反応及び/または橋かけ反応においてラクトン変性樹脂を引き続き塗料用原料に用いる上で有害である。しかしながら、残留する触媒の除去については一切述べられていない。欧州公開第0044393A2号公報には、アクリル酸又はメタクリル酸と2～4炭素原子を有するアルカンジオールとのモノエステルの少なくとも1種と、ε-カプロラクトンとをモル比1.5:1～1:3で反応させることが記載されている。この反応は有機スズ化合物の存在下で行う事が記載されている。特に例1では、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステルとε-カプロラクトンからの付加物の製造について記載されている。しかしここでも残留する触媒の除去については一切述べられていない。

【0005】 特開平6-107595号公報には、酸素を含有する雰囲気中、ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとを200

p.p.m以下の触媒及び1,000p.p.m以下の重合防止剤の存在下に、100～140℃の温度において反応させる例が記載されている。触媒が有機金属化合物、ルイス酸、プロトン酸、およびそれらの混合物よりなる群から選択される1員である方法と有機金属化合物触媒がオクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸ブチルおよびそれらの混合物よりなる群から選択される一員である方法が記述されており、この際使用した触媒の除去は一切述べられていない。特開平6-248060号公報には、「金属化合物と配位子よりなる複合触媒を用いることを特徴とするラクトン重合体の製造方法」が記載されており、金属化合物のうちスズ化合物の具体例として、ジブチルスズオキシド、ジメチルスズオキシド、モノブチルスズオキシドヒドロキシド、モノメチルスズオキシドヒドロキシド等が挙げられている。このスズ化合物とチッ素系配位子、酸素系配位子、リン系配位子として、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物が記載されているが、使用した触媒の除去については何等記載されていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、カプロラクトン変性ヒドロキシアルキル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを製造する場合、反応速度を上げるために反応温度を上げると、副反応であるエステル交換反応によりエチレングリコールジアルキル酸エステル又はエチレングリコールジメタクリル酸エステルが副生物として生成すること、これらの副生物は沸点が高いため目的物との分離が困難であること、かつこれらの副生成物を含んだ目的物を他のアルキル酸エステル等と共に重合させると、樹脂に三次元架橋が生じ粘度が著しく増大し、架橋がさらに進行するとゲル化に至ってしまうことを発見した。また反応温度を上げないで触媒量を増やすことにより反応速度を上げようすると、反応生成物に多くの触媒が残留し反応生成物やそれを用いた製品が著しく着色することもわかった。本発明の目的は従来技術の欠点を克服した、残留する触媒のないカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル酸エステル又はカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを温和な温度条件でしかも充分な反応速度で製造することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は鋭意検討の結果、残留する触媒のないカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル酸エステル又はカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを温和な温度条件でしかも充分な反応速度で製造することを可能とした。即ち本発明は、ラクトンとヒドロキシアルキルアルキル酸エステル又はメタクリル酸エステルとを、有機金属化合物触

媒、重合防止剤および抗酸化剤の存在下、70℃～120℃で付加反応させラクトン変性ヒドロキシアルキルアルキル酸エステル又はメタクリル酸エステルを生成する工程1、及び工程1で得られた反応生成液から残留する該有機金属化合物触媒を無機化合物からなる組成物を用いて除去する工程2よりなるカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアルキル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法である。

## 【0008】

10 【発明の実施の形態】工程1で使用するヒドロキシアルキルアルキル酸エステルには2-ヒドロキシエチルアルキル酸エステル、3-ヒドロキシプロピルアルキル酸エステル及び4-ヒドロキシシブチルアルキル酸エステル等がある。ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルには2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル、3-ヒドロキシプロピルメタクリル酸エステル及び4-ヒドロキシブチルメタクリル酸エステル等がある。ラクトンには8-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、エナントラクトン(7-ヒドロキシヘプタン酸ラクトン)等がある。生成物を塗料材料に用いた場合好ましい塗料特性をもたらす理由から、ラクトンの中ではε-カプロラクトンが好ましい。使用するラクトンとヒドロキシアルキルアルキル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの比率(ラクトン:ヒドロキシアルキルアルキル酸エステル又はメタクリル酸エステル)は目的とするラクトン変性ヒドロキシアルキルアルキル酸エステル又はメタクリル酸エステルの性質や分子量によって変わるが、モル比で通常1:1～20:1、好ましくは1:1～10:1の範囲である。

20 30 40 50 【0009】触媒として用いる有機金属化合物にはモノメチルスズオキシドヒドロキシド、モノブチルスズオキシドヒドロキシド、モノオクチルスズオキシドヒドロキシド、ジブチルスズオキシド等があり、この内モノブチルスズオキシドヒドロキシドが好ましい。モノブチルスズオキシドヒドロキシドが本願発明の触媒として好ましい理由は、入手が容易で触媒活性が強いため低い反応温度でも充分な反応速度が得られるからである。反応液中の触媒濃度は触媒の種類により異なるが通常通常5～2000mg/kg、好ましくは10～1000mg/kgである。触媒濃度が5mg/kgより低いと充分な反応速度が得られなく、2000mg/kgより高いと工程2に於ける触媒除去の負担が増す。重合防止剤には4-メトキシフェノールや2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールがあり、4-メトキシフェノールが着色防止の点で好ましい。反応液中の重合防止剤の濃度は50～5000mg/kg、好ましくは100～20000mg/kgである。抗酸化剤には各種抗酸化剤が用いられるが、チオエーテル系抗酸化剤とホスファイト系抗酸化剤が着色防止の点で好ましい。チオエーテル系抗酸化剤としてはアデガスタブAO-412S、アデガスタブAO-503A

及びアデガスタブAO-23（商品名 旭電化工業株式会社製）が具体的に例示でき、ホスファイト系抗酸化剤としてはアデガスタブ260、アデガスタブ329K、アデガスタブ1178及びアデガスタブC（商品名 旭電化工業株式会社製）が具体的に例示できる。反応液中の抗酸化剤の濃度は10～2000mg/kg 好ましくは20～1000mg/kg の範囲である。

【0010】反応温度は70℃～120℃、好ましくは80℃～110℃である。反応温度が70℃より低いと充分な反応速度が得られず、120℃より高いとヒドロキシジアクリル酸エステルやヒドロキシジメタクリル酸エステルの副生物が多量に副生される。工程1の付加反応は空気を反応液に吹き込みながら実施することが好ましい。この場合、空気はモノマーの重合防止の働きをする。空気は反応液1Kgに対し0.1～30.0ml/kg の吹き込み量が好ましい。反応の溶媒としてはトルエン、キシレン、エチルベンゼンが挙げられ、エチルベンゼンが好ましい。

【0011】工程2で使用する無機化合物からなる組成物としては無機化合物から構成される組成物であれば特に制限はないが、好ましくは二酸化珪素、酸化アルミニウム及び/又は酸化マグネシウムを主成分とする組成物が用いられる。二酸化珪素、酸化アルミニウム及び/又は酸化マグネシウムを主成分とする組成物の具体的な例としては、ミズカライフP-1（商品名 水沢化学工業株式会社製、二酸化珪素及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物）、キヨーワード100（同、酸化マグネシウムを主成分とする組成物）、キヨーワード200（同、酸化アルミニウムを主成分とする組成物）、キヨーワード300（同、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物）、キヨーワード400（同、酸化アルミニウムを主成分とする組成物）、キヨーワード500（同、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物）、キヨーワード600（同、二酸化珪素及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物）、キヨーワード700（同、二酸化珪素及び酸化アルミニウムを主成分とする組成物）、キヨーワード1000（同、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物）、キヨーワード2000（同、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムを主成分とする組成物）を挙げることが出来るが、反応生成液に添加して残留触媒を吸着させたのち濾過する際の濾過速度が早い点でミズカライフP-1が特に好ましい。工程1で得られた反応液中に含まれる残留触媒を除去するために使用する該組成物の量は、残留触媒の量にもよるが反応生成液当たり通常1～200g/kg、好ましくは2～100g/kgである。該組成物を用いた残留触媒の除去方法には、該組成物の粉末を反応生成液に添加した後濾過する方法や該組成物を充填したカラムや充填塔に反応生成液を通過させる方法等がある。本発明について一般的に説

明してきたので、その特定の実施態様を実施例を用いて、より詳しく説明することにする。

#### 【0012】

##### 【実施例】実施例1

機械的攪拌機を設置した1リットルの反応容器に、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル266.7g、4-メトキシフェノール（重合防止剤）2.5g およびアデガスタブAO-23（商品名 旭電化工業株式会社製、チオエーテル系抗酸化剤）0.10g およびモノブチルスズオキシドヒドロキシド0.11g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、95℃まで加熱しε-カプロラクトン233.7g を滴下ロートより2時間かけて添加した。反応混合物を95℃で合計12時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、ε-カプロラクトンの濃度は0.4(w/w) 未満であることがわかり、反応は完了した。60℃まで冷却し、ミズカライフP-1（商品名 水沢化学工業株式会社製）5.0g を反応生成液に添加後60℃に1時間保持した後30℃まで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体（色数 APHA 15）で、227.6mgKOH/g の水酸基価および1.8mgKOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.8(w/w) であった。得られた反応物を蛍光X線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界(1ppm) 以下であった。

#### 【0013】実施例2

実施例1と同一の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート130.0g、ε-カプロラクトン114.0g、4-メトキシフェノール1.2g、アデガスタブ260（商品名 旭電化工業株式会社製、ホスファイト系抗酸化剤）0.05g およびモノブチルスズオキシドヒドロキシド0.11g を入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、98℃まで加熱し反応混合物を98℃で9時間攪拌し、この時点でガスクロマトグラフィーで分析したところ、ε-カプロラクトンの濃度は0.5(w/w) 未満であることがわかり、反応は完了した。80℃まで冷却し、反応生成液にキヨウワード600（協和化学工業株式会社製）4.9g を添加後80℃に1時間保持した後30℃まで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体（色数 APHA 20）で、226.6mgKOH/g の水酸基価および1.8mgKOH/g の酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.9(w/w) であった。得られた反応物を蛍光X線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界(1ppm) 以下であった。

#### 【0014】実施例3

実施例1と同一の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート130.0g、ε-カプロラクトン114.0g

、4-メトキシフェノール0.12g、アデガスタブAO-412S(旭電化工業株式会社製、チオエーテル系抗酸化剤)0.10gおよびモノブチルスズオキシドヒドロキシド0.05gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を2ml/minの速度で吹き込みながら、100℃まで加熱し反応混合物を100℃で8時間攪拌し、この時点でのガスクロマトグラフィーで分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの濃度は0.3(w/w)未満であることがわかり、反応は完了した。40℃まで冷却し、反応生成液にキヨウワード700(協和化学工業株式会社製)4.9gを添加後40℃に1時間保持した後30℃まで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体(色数APHA20)で、226.6mgKOH/gの水酸基価および1.8mgKOH/gの酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.8(w/w)であった。得られた反応物を蛍光X線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界(1ppm)以下であった。

#### 【0015】実施例4

実施例1と同一の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル130.0g、 $\epsilon$ -カプロラクトン114.0g、4-メトキシフェノール0.12g、アデガスタブAO-412S(旭電化工業株式会社製、チオエーテル系抗酸化剤)0.05gおよびモノメチルスズオキシドヒドロキシド0.05gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、98℃まで加熱し反応混合物を98℃で9時間攪拌し、この時点でのガスクロマトグラフィーで分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの濃度は0.4(w/w)未満であることがわかり、反応は完了した。60℃まで冷却し、反応生成液にキヨウワード7004.9gを添加後60℃に1時間保持した後30℃まで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体(色数APHA20)で、227.0mgKOH/gの水酸基価および1.8mgKOH/gの酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリルートは、0.8(w/w)であった。得られた反応物を蛍光X線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界(1ppm)以下であった。

#### 【0016】実施例5

実施例1と同一の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート130.0g、 $\epsilon$ -カプロラクトン114.0g、4-メトキシフェノール1.2g、アデガスタブ260(商品名旭電化工業株式会社製、ホスファイト系抗酸化剤)0.05gおよびモノブチルスズオキシドヒドロキシド0.012gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、98℃まで加熱し反応混合物を98℃で16時間攪拌し、この時点でのガスクロマトグラフィーで分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの濃度は0.5(w/w)未満であること

10 がわかり、反応は完了した。80℃まで冷却し、反応生成液にキヨウワード600(協和化学工業株式会社製)

4.9gを添加後80℃に1時間保持した後30℃まで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体(色数APHA20)で、226.6mgKOH/gの水酸基価および1.8mgKOH/gの酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.8(w/w)であった。得られた反応物を蛍光X線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界(1ppm)以下であった。

#### 【0017】比較例1

実施例1と同様の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル130.0g、 $\epsilon$ -カプロラクトン114.0g、4-メトキシフェノール0.12gおよびモノブチルスズオキシドヒドロキシド0.05gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、110℃まで加熱し反応混合物を110℃で9時間攪拌し、この時点でのガスクロマトグラフィーで分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの濃度は0.3(w/w)未満であることがわかり、反応は完了した。60℃まで冷却し、反応生成液にミズカラライフP-12.4gを添加後60℃に1時間保持し後30℃まで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は微黄色液体(色数APHA55)で、226.8mgKOH/gの水酸基価および1.8mgKOH/gの酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリルートは、1.5(w/w)であった。得られた反応物を蛍光X線分析法で分析したところ、スズ元素は検出限界(1ppm)以下であった。

#### 【0018】比較例2

実施例1と同様の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル266.7g、4-メトキシフェノール2.5gおよびアデガスタブ2600.10gおよびモノブチルスズオキシドヒドロキシド0.11gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、95℃まで加熱し $\epsilon$ -カプロラクトン233.7gを滴下ロートより2時間かけて添加した。反応混合物を95℃で12時間攪拌し、この時点でのガスクロマトグラフィーで分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトンの濃度は0.5(w/w)未満であることがわかり、反応は完了後30℃まで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は透明液体(色数APHA20)で、226.0mgKOH/gの水酸基価および1.82mgKOH/gの酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、0.8(w/w)であった。得られた反応物を蛍光X線分析法で分析したところ、スズ元素は101ppmであった。この変性物を使用してトルエンと酢酸ブチルを溶媒として、アゾ系重合開始剤によるメチルメタクリル酸エステルとの共重合を行ったところ、微赤色を呈した。

## 【0019】比較例3

実施例1と同様の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート266.7g、4-メトキシフェノール2.5g、アデガスタブAO-230.10gおよびジブチルスズオキシド0.11gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、65°Cまで加熱しε-カプロラクトン233.7gを滴下ロートより2時間かけて添加した。反応混合物を65°Cで12時間攪拌し、この時点でのガスクロマトグラフィーで分析したところ、ε-カプロラクトンの濃度4.3wt%以上であることがわかり、反応はほとんど進行していなかった。

## 【0020】比較例4

実施例1と同様の装置で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート266.7g、4-メトキシフェノール2.5g、アデガスタブAO-230.10gおよびジブチルスズオキシド0.05gを入れた。この混合物を攪拌し、空気を1ml/minの速度で吹き込みながら、130°Cまで加熱しε-カプロラクトン233.7gを滴下ロートより2時間かけて添加した。反応混合物を130°Cで11時間攪拌し、この時点でのガスクロマトグラフィーで分析したところ、ε-カプロラクトンの濃度0.3(w/w)未満であることがわかり、反応は完了した。60\*

\* °Cまで冷却し、反応生成液にミズカラーライフP-1 2.4gを添加後60°Cに1時間保持した後30°Cまで冷却し、NO.5Cろ紙でろ過した。得られた生成物は、微黄色液体(色数APHA 90)で、228.5mgKOH/gの水酸基価および1.2mgKOH/gの酸価を有していた。またジエステルであるエチレングリコールジメタクリル酸エステルは、2.6(w/w)であった。

## 【0021】

【発明の効果】 (1) 本発明の方法により残留有機金属化合物触媒のないカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。

(2) 本発明の方法により副生物であるエチレングリコールジアクリル酸エステルやエチレングリコールジメタクリル酸エステルの少ないカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。

(3) 本発明の方法により副生物であるエチレングリコールジアクリル酸エステルやエチレングリコールジメタクリル酸エステルが1.5(w/w)以下で、反応生成物の色数APHAが50以下のカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが得られ、塗料等の用途に好適に使用される。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD41 BA11 BA32  
 BA83 BC10 BN10  
 4H039 CA66 CD10 CD40  
 4J029 AA02 AB04 AC01 AD10 EG07  
 EG08 EG09 GA51 JA093  
 JA293 JB193 JC343 JC583  
 JC751 JD06 JF133 JF223  
 JF371 KA01 KB04 KB05  
 KD01 KE09 KH05